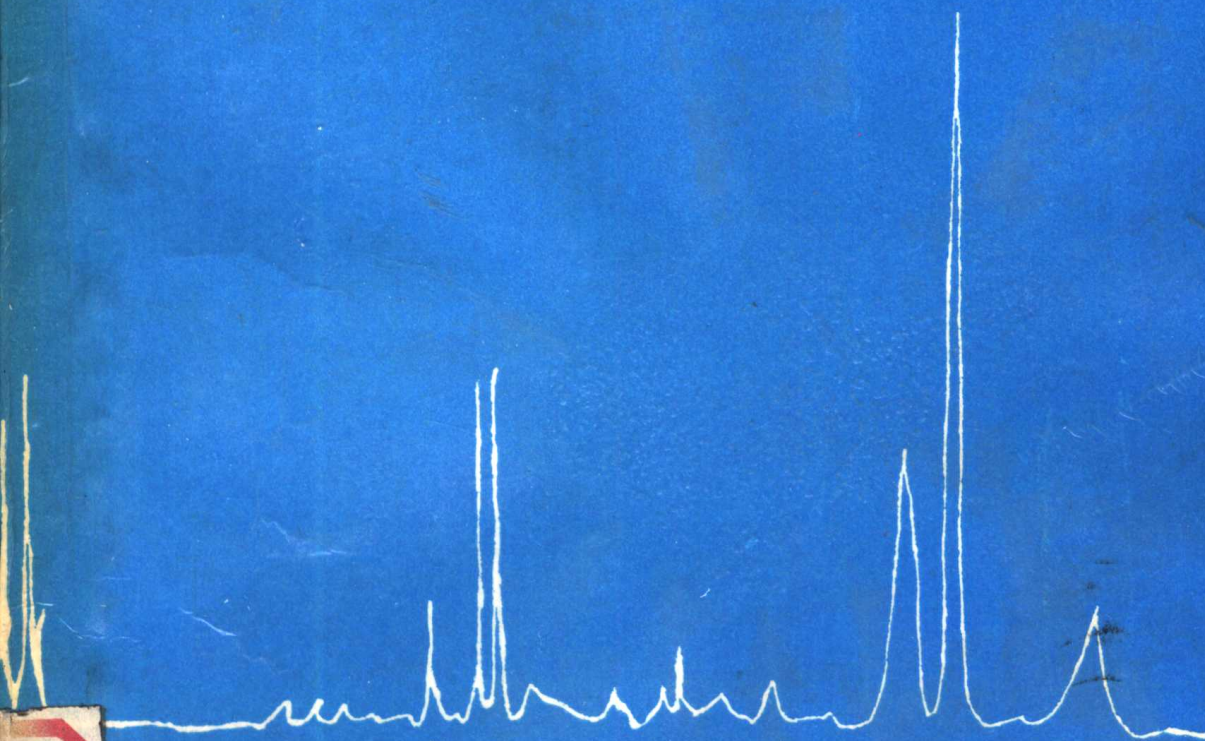


傅立叶变换红外光谱技术 及应用研讨会论文集

(二)

尼高力FTIR中国用户协会 编



海洋出版社

傅立叶变换红外光谱技术 及应用研讨会论文集

(二)

尼高力FTIR中国用户协会 编

海 洋 出 版 社

1993年·北京

内 容 简 介

本书收集了我国87年以来在傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)应用方面的较有代表性的论文65篇,反映了我国石油化工、高分子材料、环境科学、医药卫生公安监察等各个领域在红外光谱分析测试技术方面的最新研究成果,具有一定的学术水平。

本书可供高等院校、科研部门及生产部门从事分析测试技术的科技人员、研究生、分析专业的大学生参考。

(京)新登字087号

傅立叶变换红外光谱技术及应用研讨会论文集

(二)

尼高力FTIR中国用户协会 编

责任编辑:盖广生

海洋出版社出版(北京市复兴门外大街1号)

马起乏印刷厂印刷

开本:787×1092 1/16 印张:16.75 字数:370 千字

1993年3月 第一版 1993年3月 第一次印刷

印数:1—1000

ISBN 7-5027-2592-X/O·48

定价:20.00元

前 言

我们很高兴地看到我们的中国朋友——尼高力仪器的用户们编辑出版了《傅立叶变换红外光谱技术及应用研讨会论文集》(第2集)。

几年来,中国科学家在FTIR分析测试方面取得了巨大的成果。1991年10月在成都召开的尼高力及教委系统FTIR用户学术交流会上,250多位与会代表亲切交流,同共切磋、选择发表的优秀论文65篇收入此集。

实验科学在不断向地前发展。作为FTIR的专业生产厂家,尼高力不满足已经取得的领先地位,一直在不断地创新。正值此书出版之际,尼高力隆重推出完全摆脱传统概念,采用最新先进技术并取得多项专利的最新型傅立叶红外光谱仪, Magna-IR 550, 750。

MAGNA-IR采用全新设计的VECTRA(专利)迈克尔逊干涉仪, EVER-GLO(专利)红外光源,整体铸模STABILIZER(专利)光学台底板,金刚石抛光的STONEHENGE(专利)光学元件, MONOFLECT(专利)检测器转换装置, PASSPORT(专利)等效双束外光路等多项最新技术,构成无与伦比的光学性能,使MAGNA-IR成为性能优异的新一代FTIR。

我们真诚希望尼高力的FTIR系列,包括205, IM PACT 400 MAGNA—550, MAGNA—750, 800 910 FT-Raman等能为中国的现代化事业做出更大贡献。

美国尼高力仪器公司

1992年9月

美国尼高力仪器公司北京代表处地址:

北京朝阳区呼家楼京广中心29层2912室

电 话: 5013388转29121~29128

传 真: 5013021

邮政编码: 100020

目

录

傅立叶变换拉曼 (FT-Raman) 光谱及其应用·····	北京大学化学系 许振华 (1)
FTIR研究溶致性液晶高分子PBZT·····	华东化工学院 吴平等 (6)
高温快速共聚合的红外光谱研究·····	华东化工学院 吴平等 (10)
红外光谱法研究聚氯乙烯塑料的光照行为·····	南开大学 黄常华等 (14)
含聚丙烯腈的嵌段共聚物水解及其产物组成的FT-IR光谱法研究·····	厦门大学 王金茂等 (17)
丙烯酸酯共聚物乳胶膜交联反应FT-IR研究·····	湖北大学 陈沛智等 (22)
FT-IR对航空有机玻璃老化过程的研究·····	石油大学 阮竹 (27)
FT-IR鉴定聚醋酸乙烯酯的老化·····	昆明贵金属研究所 陈梅芳 (31)
四-(对一硝基)苯基卟啉配合物的红外光谱·····	吉林大学 师同顺 (34)
某些4-甲基-6-羟基-2-吡啶酮衍生物的光谱性质·····	大连理工大学 王壁人等 (37)
现场FT-IR光谱电化学研究高氯酸四苯基卟啉合锰 (Mn) 氯化还原机理·····	长春应用化学研究所 林祥钦 (42)
氯化 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的红外光谱研究·····	大连理工大学 宋志玉等 (46)
以红外二阶导数光谱鉴定铁系尖晶石催化剂中的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ·····	北京化纤工学院 徐文庆等 (50)
一种新型磷酸铝晶体的转晶过程的红外光谱研究·····	吉林大学 丁红等 (53)
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 超导薄膜的红外性质的研究·····	南开大学 黄叶肖等 (56)
掺杂的Bi系高Tc超导体2211相与2223相红外光谱的研究·····	山东大学 丁慧等 (60)
Si单晶低温FT-IR光谱研究·····	机电部第四十六研究所 李光平等 (63)
L-鼠李糖的变温远红外光谱研究·····	北京大学 杨延民等 (66)
桂酸盐体系的远红外光谱研究·····	北京大学 卞红等 (69)
硫脲电化学氧化的现场红外光谱研究·····	复旦大学 严曼明等 (72)
FT-IR光谱法研究有机锗抗癌药的晶型转化·····	广州分析测试中心 古志盛等 (78)
尿结石成分的红外光谱测定法·····	青岛海洋大学 夏宗凤等 (80)
红外光谱法测定甲壳素的脱酰基度·····	大连理工大学 王壁人等 (91)
吗洛替酯稳定性的FTIR初步研究·····	北京医科大学 宋蕙芳等 (95)
苦参中生物碱的FTIR分析·····	北京医科大学 宋蕙芳等 (98)
胆石中胆红素钙的FTIR定量分析·····	北京医科大学 宋蕙芳等 (102)
双载气串联毛细管GC/FTIR的研究·····	大连化学物理研究所 陈吉平等 (111)
用GC/FTIR联用技术分析冠心苏合丸中挥发性成分·····	中国药科大学 邱宁婴等 (114)
大孔径毛细管柱GC/FTIR联用中色谱条件的选择考察·····	齐鲁石化公司研究院 苏旭等 (121)
GC/FTIR方法鉴定杀虫剂氯化乐果工业品及中间体化学成份·····	南开大学 王永泰等 (124)
毛细管气相色谱与Nicolet 550c傅立叶变换红外光谱仪联用分离鉴定复杂精油组份	

.....	华东化工学院	胡慧廉等	(128)
影响GC/FTIR检测因素探讨.....	南开大学	林 林等	(134)
流动池型毛细管SFC/FTIR联用技术.....	中科院大连化学物理研究所	黄威东等	(138)
试论池腔共振对光声光谱的影响.....	吉林大学	张元福等	(141)
Nicolet 5DX-FTIR 光谱仪增加光声光谱功能的研究.....	吉林大学	张元福等	(144)
红外光声光谱法(FTIR-PAS)对某些非极性材料适用性的研究.....			
.....	北京化工学院	张美珍等	(147)
红外光声光谱(FTIR-PAS)中样品用量与信号强度关系的研究.....			
.....	北京化工学院	张美珍等	(149)
FTIR-PAS 技术在吡啶类化合物的应用(I).....	吉林大学	师同顺等	(151)
几种天然橡胶产品的傅立叶红外光声光谱分析.....	华南热带作物研究所	卢 焱等	(155)
聚氨酯的FTIR/PAS研究.....	华东化工学院	韩崇家等	(160)
傅立叶变换红外光声光谱在甘蔗渣纤维分离研究中的应用.....	广西师大	何伟平等	(165)
ATR 研究离子交换膜同溶剂的相互作用.....	复旦大学	平郑骅	(168)
煤的傅立叶变换红外漫反射光谱研究.....	北京化工学院	吴桂芬等	(173)
原位漫反射红外光谱法初探.....	厦门大学	曹守镜等	(177)
利用傅立叶红外衰减圆柱型内反射(CIR)池附件分析水溶液中样品的应用探索.....			
.....	齐鲁石化公司研究院	苏 旭等	(182)
用傅立叶光谱仪测量发射光谱的研究.....	航天航空部第零一四光电发展中心	路学荣	(184)
绝对光谱反射率的测试研究.....	航天航空部第零一四光电发展中心	马 文等	(196)
遥感 FTIR 测量热气体温度.....	华东工学院	王俊德等	(201)
遥感热气体源高分辨率红外发射光谱法.....	华东工学院	王雪梅等	(204)
退卷积分和曲线拟合法在 Nicolet 7199 B-FTIR 仪器上的应用.....			
.....	北京大学	翁诗甫 吴瑾光	(207)
FTIR 差谱技术混合物结构定性中的应用.....	齐鲁石化公司研究院	苏 旭等	(212)
FTIR 直线回归方程定量分析程序.....	江西省分析测试中心	刘波平	(214)
LB 膜亲水界面间化学微环境对羰基红外吸收光谱的影响.....	吉林大学	董玺娟等	(221)
利用线性双色红外光谱测定 LB 分子取向.....	吉林大学	王 卉等	(223)
红外光谱中溶剂效应机理研究(II).....	天津大学	李润卿等	(225)
FTIR plan 在刑事微量毒物和痕量特征检验上的应用.....			
.....	广州市刑事科学技术研究所	卢培标	(230)
用 FT-IR 研究异核簇催化剂 CO 吸附态.....	四川大学	祝小红等	(234)
FTIR 光谱仪在核化学研究中的应用.....	中国原子能科学研究院	韩延德	(236)
FTIR-TPO 常压法研究沸石分子筛的表面酸性.....	北京化工学院	饶国瑛	(238)
防火材料 RT 的剖析及红外光谱鉴定.....	中山大学	连泳朋	(243)
电缆接头组份分析.....	中国工程物理研究院	蒲满飞等	(248)
十九种正烷基脂肪酸的碳链骨架振动能量研究.....	广州分析测试中心	古志盛等	(251)
薄膜材料厚度及析射率的精确测量.....	南开大学	徐谨民等	(253)
FTIR/IR 仪器红外光源的国产化.....	厦门大学	陈捷光等	(256)
浅谈 8210 油质分析仪对在用内燃机润滑油的质量监控.....	总后油料研究所	冷观俊等	(260)

傅立叶变换拉曼 (FT-Raman) 光谱 及其应用

许 振 华

(北京大学化学系)

1964 年 Chantry 和 Gebble 首次证明了用傅立叶变换技术获得拉曼光谱的可行性。此后, 科学家对此技术有不同的看法, 如 1976 年 Hirschfeld 曾发表文章, 例举此技术的一些问题。但是, 1986 年, Hirschfeld 再次著文, 肯定了 FT-Raman 光谱的可行性和应用前景。此文一发表, 许多研究小组和仪器制造商立即开始研究和制造此仪器。现在, 世界上重要的 FT-IR (傅立叶变换红外) 光谱仪生产厂家 (包括部份生产传统色散型拉曼光谱仪厂家) 均已制造出商品 FT-Raman 光谱仪, 目前已有大量 FT-Raman 光谱应用的研究报告。

一、拉曼光谱及传统色散型拉曼光谱仪

拉曼光谱为发射光谱。过去, 拉曼光谱都用色散型拉曼光谱仪获得, 它采用可见光波长的激光为激发光源 (通常为 514.5nm 和 488.0nm) 照射样品, 产生瑞利散射 (Rayleigh) 和拉曼散射 (图 1), 拉曼散射仅占百万分之一。利用光栅分光系统, 有狭缝。用光电倍增管检测信号, 一般主要检测斯托克斯 (Stokes) 散射 (图 1), 而反斯托克斯散射 (anti-stokes) 很弱, 不易检测。

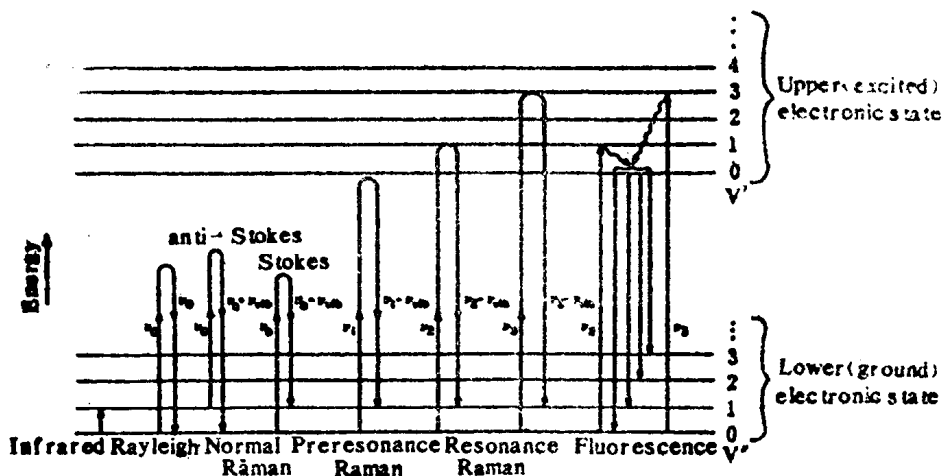


图1 分子光谱 (红外、拉曼和荧光) 能级示意图

这类光谱仪存在以下缺点: 1. 采用可见光波长的激光激发, 易产生荧光, 一般含有芳香及杂环有机分子、生物分子、高分子材料及稀土类化合物等均易产生荧光, 严重影响拉曼光谱的测定。2. 可见光能量较高, 不少样品易遭破坏。因此, 它只能测定目前样品的 20%。

3. 使用光栅分光并有狭缝，但光栅刻线不能太密，狭缝不能太狭，以致光谱分辨率受到限制，且光谱波数的重现性及波数精度较差，它的光谱不能像 FT-IR 光谱一样，进行光谱减法处理。另外光谱的波数位置需经常进行校正。4. 需要进行逐点扫描，测量时间较长。5. 由于使用狭缝，进入的光通量受到限制，故信噪比不高。

二、傅立叶变换拉曼光谱及其仪器

用 FT-Raman 光谱仪获得的拉曼光谱称为 FT-Raman 光谱，FT-Raman 光谱仪与传统色散型拉曼光谱仪不同，它是在 FT-IR 光谱仪的基础上，加上 FT-Raman 附件组成的，图2是 Nicolet 800 型 FT-IR 与 FT-Raman 光谱仪的光路图，左边是 FT-IR 光路系统，右边为 FT-Raman 附件，两者使用同一干涉仪光学座。FT-Raman 光谱仪采用 Nd :

FT-Raman Optical Diagram

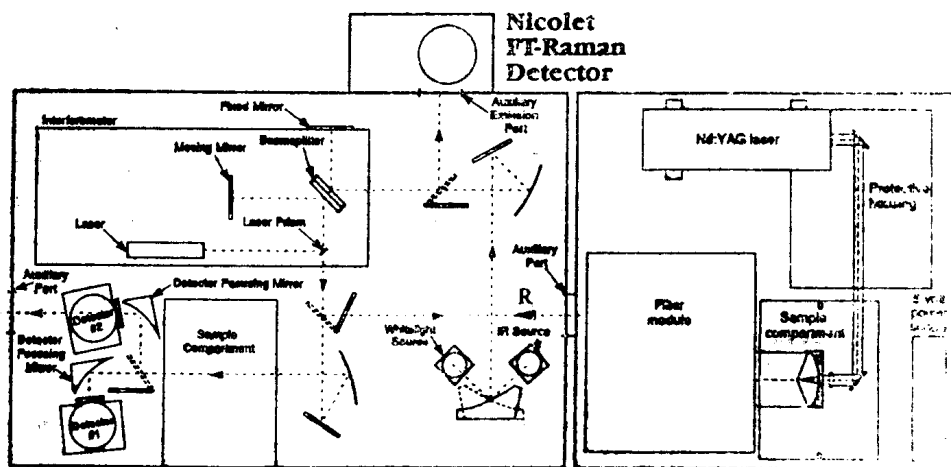


图2 FT-IR 与 FT-Raman 光谱仪的光路图

左：FT-IR 光路系统，右：FT-Raman 附件

R，处于 FT-Raman 工作状态时，拉曼辐射由此

方向进入干涉仪，且反射镜处于虚线状态

YAG 激光器 (Yttrium Aluminum Garnet Doped with Neodymium Laser)。即掺钕的钇铝石榴石激光器为激发光源 (近红外，1064nm)，其波长较可见光大 2 倍。即频率低 2 倍。被样品散射后的近红外光收集方式有反射式 (reflective) 和折射式 (refractive) 两种；激发光与拉曼辐射之间的夹角有 0° ， 90° 和 180° 三种情况，但通常使用 90° 和 180° 。使用光学过滤器 (电子陷波滤波器光学系统, Optical Analogue of an Electronic Notch Filter) 滤去占散射光绝大部份的瑞利散射光 (图 1)，仪器在低波数区测量的下限主要取决于光学过滤器的性能。光学系统为迈克尔逊干涉仪 (Michelson Interferometer)，分束器通常为多层涂 Si 的 CaF_2 。检测器通常使用液氮冷却的 Ge 二极管和 InGaAs 检测器，它们对近红外响应较好。测得的信号由数据系统进行付里叶变换等处理，获得拉曼位移即拉曼光谱，习惯上称为 FT-Raman 光谱。

FT-Raman 光谱仪有许多优点。1. 用近红外光源激发，能量低，基本上避免了荧光干扰和样品损坏，它的样品测试率可达 80%。2. 傅立叶变换技术的使用使它具有分辨率高，特别是波数精度高的优点，可进行光谱减法光谱数据处理。3. 一次扫描可完成全波段范围测定，速度快，操作方便。4. 近红外在光导纤维中传递性能好，FT-Raman 在遥控测量中有良好的应

用前景。5. 偏振测量比较方便。6. 与FT-IR光谱仪可共用同一光学座(图2), 价格比传统色散型拉曼光谱仪要便宜。

FT-Raman光谱仪还存在一些缺点及问题。1. 与付里叶变换红外(FT-IR)光谱相比, FT-Raman光谱与传统色散型拉曼光谱一样, 信噪比不高。色散型拉曼光谱仪有狭缝。光通量受限制; 而FT-Raman光谱仪无狭缝, 光通量大, 但由于两者的激发光源波长不同, 近红外比可见光波长大2倍, 一般拉曼散射的截面。 $\sigma = k\gamma^4 = k/\lambda^4$, 所以近红外的散射截面较可见光的散射截面小16倍, 它抵消了FT-Raman光谱仪光通量大的优点; 但是FT-Raman光谱仪一次扫描可测量全波段, 扫描速度又快, 故可通过增加扫描次数来提高信噪比。2. 目前在低波数区测量方面, FT-Raman光谱仪不如传统色散型拉曼光谱仪, 后者可达几个波数, FT-IR光谱为 10cm^{-1} 左右, FT-Raman光谱因过滤器等的限制, 只能达到 50cm^{-1} 左右。3. 水对近红外有吸收, 它影响FT-Raman光谱仪测定水溶液的灵敏度, 办法之一是用重水溶解样品, 以减少对近红外的吸收。

三、傅立叶变换拉曼光谱的应用

在红外光谱领域中, 目前都已采用FT-IR光谱仪。同样, 采用FT-Raman光谱仪获得拉曼光谱的趋势正在迅速发展, FT-Raman光谱仪能应用于许多传统色散型拉曼光谱仪不能测定的样品。

1. 无机、金属有机化合物及无机固体材料

带有颜色的过渡金属含氧阴离子化合物(如 KMnO_4)、无机固体材料(如二甲基硫酸锌); 配合物(如 $\text{cis}[\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3]$ 及稀土配合物)和金属有机化合物(如 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{-Cd}$), 又如关于 $\text{Cr}(\text{CO})_5$ 拉曼光谱的测定, 通常 $\text{Cr}(\text{CO})_5$ 可使用紫外光照射氩气基体(20K)中的 $\text{Cr}(\text{CO})_5$ 获得, 但在可见光照射下, $\text{Cr}(\text{CO})_5$ 与 $\text{Cr}(\text{CO})_5 + \text{CO}$ 之间发生可逆反应, 用传统色散型拉曼光谱仪很难测定纯的 $\text{Cr}(\text{CO})_5$ 拉曼光谱, 而近红外光不诱发上述反应, 因而FT-Raman光谱仪能准确测定 $\text{Cr}(\text{CO})_5$ 的拉曼光谱。

2. 高分子材料、天然及人工合成橡胶

高分子材料如尼龙、聚四氟乙烯等。天然及人工合成橡胶大都有较强的荧光, 故它们的振动光谱主要用红外光谱研究, 现在已测定了许多天然及人工合成橡胶的FT-Raman光谱, 如丁腈橡胶等。还可用FT-Raman光谱研究环氧树脂固化过程。

3. 具有荧光的有机化合物

它包括多环芳香碳氢化合物及杂环化合物如蒽、萘等化合物。染料, 如LB膜研究中广泛使用的花菁染料(图3), 由于这类有机功能材料常带有生色基团, 用可见光激发, 易产生大量荧光, 用FT-Raman光谱仪能得到各个基团的特征拉曼光谱, 用于结构表征。FT-Raman光谱仪能从大量的丙烯酸类纤维中测定少量的染料填料的拉曼光谱。在油漆工业中, 可使用FT-Raman光谱跟踪醇酸树脂的固化过程。

4. 生物分子的研究

目前已对蛋白质、核酸及核苷酸、多肽、内酯、糖类及食品添加剂等进行了FT-Raman光谱研究, 此方法取样容易, 不破坏样品, 测定快速, 且可避免荧光干扰。

5. 医用高分子材料及药物和医疗方面的应用

如在医用高分子材料研究中, 通过观察高聚脂肪酐水解过程的FT-Raman光谱, 了解此类医用高分子材料在体内可能发生的变化。许多具有荧光背景的药物及药物成型剂亦已获

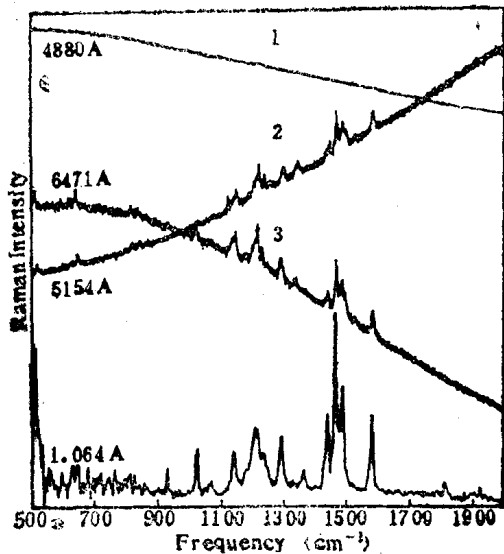


图3 花青染料(3, 3'-dioctadecyl 2, 2'-methylene-bisbenzothiazole perchloate 传统拉曼光谱(1, 2, 3)与FT-Raman 光谱(4)比较

得拉曼光谱。由于近红外在光导纤维中传递性能好, 光导纤维与FT-Raman仪器的结合, 在人体内部原位分析及诊断方面有良好的应用前景。

6. 工农业生产等实际领域中的应用

FT-Raman光谱仪与近红外纤维光学探针结合, 可用于生产过程遥控取样及监测。对催化剂表面的研究以及森林产品等分析测试, 都已应用FT-Raman光谱仪。

FT-Raman光谱仪连接显微装置, 再加它的激发光源能量低, 它在鉴定违禁药品、爆炸物和古董及艺术品方面具有特殊功能。

7. 在基础研究中的应用

通过对stokes及反stores线相对强度的测定, 可测定样品的温度。在超导材料研究中。若用近红外光源激发, 能量低, 不会因

局部温度升高而导致结构的改变, 故FT-Raman光谱仪在超导材料 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 等的研究中, 可望获得新的结果。由于偏振测量较容易, 可用于分子立体化学的研究。

四、傅立叶变换拉曼光谱及其仪器的发展

1. 激发光源除使用闪光灯光泵Nd:YAG激光器(Flash Lamp Pumped Laser)外, 目前已发展了高效率的二极管光泵固体Nd:YAG激光器(Diode Pumped Solid State Laser), 激光波长也可从1064nm调到1300nm, 以进一步降低强荧光样品的荧光干扰, 某些固体可调激光器如Ti:Sa(蓝宝石, Sapphire)可调激光光源, 波长可覆盖1064到843.2nm整个区间, 以适应不同的样品。

2. 改进检测器和光学过滤器, 以提高信噪比和扩大测量的波数范围。如Ti:Sa激光光源配合掺In的CdTe光学过滤器及宽谱带检测器, 低波数区可达 30cm^{-1} 。

3. 与光导纤维结合, 发展遥控拉曼光谱测定, 如环境监测, 工业遥控监测等。

4. 提高测量速度, 适应反应过程控制分析和环境监测。

5. FT-Raman光谱仪连接显微装置和偏振光调节器, 以适应一些特殊测量要求。

6. FT-Raman光谱用于定量测定。普通拉曼光谱由于能量有限, 谱带重视性差, 而且仪器结构复杂, 故定量应用较为困难。FT-Raman光谱由于a. 一次扫描(时间低于1秒)可全谱取样, 因而仪器漂移对测量结果影响较小。b. 光栏大, 样品池的位置对取样时的几何位置影响不大。c. 分辨率及光通量在整个光谱范围内为常数。因而它比普通拉曼光谱更适于定量分析。

7. 最近有些公司已制造出专用FT-Raman光谱仪, 即FT-Raman光谱仪已不再作为FT-IR光谱仪的附件, 而是专门为适应FT-Raman光谱测定而设计的仪器。例如Nicolet Raman 910 FTR Spectrometer, 它有以下一些特点: a. 反射光学元件表面镀金, 它比镀铝反射镜对近红外光有更高的反射效率, b. 样品室空间大。光学过滤器永久固定, 处于最佳工作状

态,且不易损坏。仪器结构紧凑,降低杂散光。c.样品可自动调节到最佳位置。d.Nd:YAG激光光源功率可达5W,功率可调。e.偏振器可自动控制。f.Raman 散射 90° 与 180° 两种收集方式容易转换。

参 考 文 献

1. P. R. Carey, *Biochemistry Applications of Raman and Resonance Raman Spectroscopies*, Academic press, (1982)
2. D. J. Cutler et al, *Spectrochimica, Acta*, Vol.46A, No. 2, 1—337 (1990)
3. B.Schrader Chapter 4: Possibilities and Limitations of FT-Raman Spectroscopy, in Book, *Practical Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Industrial and Laboratory Chemical Analysis, E dited by John R. Ferraro and K.Krishman, (1990)
4. B.Schrader, A.Hoffmann, A. Simon, R. Podschalowski and M. Tischer *J. Mol Struct.*, Vol.217, 207—220 (1990)
5. C.G.Zimba, V. M. Hallmark, J. P. Swalen and J.F.Rabolt, *Applied Spectroscopy*, 41(5), 721—726(1987)
6. C.G.Zimba and J.F.Rabolt, *Applied Spectroscopy* 45(2) 162—165 (1991)
7. A.Schulte, T.J.Lenk, V.M.Hallmark, and J. F. Rabolt, *Applied Spectroscopy*, 45(3), 325—327 (1991)
8. R.P.Rava, J.J.Baraga and M. S. Feld, *Spectrochimica, Acta*, 47(A), No.3/4, 509—512 (1991)
9. A.J.Sommer and J.E.Katon, *Applied Spectroscopy*, 45(4), 527—534 (1991)
10. B.Schrader et al., *Spectrochimica Acta*, Vol.47A, No.9/10, 1135—1494 (1991)

FTIR研究溶致性液晶高分子PBZT

吴平平 廖 兵 黄海滨 韩哲文

华东化工学院, 高分子材料系

摘要: 刚性棒状高分子聚苯撑苯并二噻唑(PBZT)是一种新型溶致性液晶高分子材料。在液晶下成型可形成高取向度的薄膜与纤维, 具有高强度、高模量的优良性能。PBZT分子链中的局部缺陷将会影响聚合物的各种性能, 因此如何测定聚合物分子链中的弱键, 如何消除弱键, 是提高PBZT性能的一个重要研究内容, 本文用偏振红外光谱, DSC、发射光谱法研究了存在PBZT分子链中的弱键和确定了消除这些弱键的方法。提高了PBZT分子的有序度, 进一步提高了PBZT的力学性能和热稳定性。

聚苯撑苯并二噻唑(PBZT)是继液晶高分子聚芳香酰胺Kevlar之后的一种高强度、高模量和耐高温的高分子新材料^[1]。它的比强度、比模量和环境稳定性等综合性能可称各种纤维材料之首。自70年代后期美国对它进行了较全面的性能研究和复合性能研究, 被认为是当今航天工业的首选有机结构材料, 用作复合材料的增强纤维和增强薄膜。並已开始步入商业化生产阶段。本实验室已相继合成出高分子量PBZT和它的同族高分子聚苯撑苯并二噻唑(PBZO)以及两聚合物的共聚物P(BZT-BZO)。已获得了具有相当强度的薄膜与纤维。

为研究PBZT的结构与性能的关系, 寻找进一步提高PBZT材料的性能的途径, 本文采用了偏振FTIR方法研究了PBZT分子链结构, 用DSC方法研究消除链中弱键的条件, 用发射光谱和偏振红外光谱进一步证实了弱键消除还原法, 条件和本质。

实验与结果

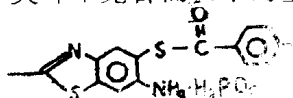
聚苯撑苯并二噻唑是在本实验室合成的^[2], 得到的聚合物溶液在玻璃板上推制成取向薄膜, 在水中凝聚, 漂洗至中性后干燥待用。PBZT薄膜的热处理是在夹具上给予一定应力, 在高温炉中, 氮气下进行。

红外光谱实验是在Nicolet 170型FTIR仪上进行的, 分辨 4cm^{-1} , 扫描次数150次以上, 偏振红外光谱测定必须消除因高分子的取向给分析带来的干扰。测定取向样品时, 需放置样品与光路呈 45° 位置, 调整偏振器至平行谱带强度最大时扫描薄膜样品, 得到PBZT的平行红外光谱(图1(a))。为简化实验, 保持入射光强不变, 故不通过改变偏振生方向来获得垂直光谱, 而是旋转样品 90° 得到PBZT薄膜的垂直红外光谱(图1(b))。从PBZT的垂直红外光谱可见在 1712cm^{-1} 处有一明显的羰基吸收峰, 而在PBZT的结构



中不存在羰基, 而且在 $\sim 3400\text{cm}^{-1}$ 处有明显的OH吸

收,即使在100℃下干燥一天,也没有明显变化。如属溶剂多聚磷酸的吸收,在300℃时会分解形成五氧化磷和水面升华和挥发除去。故从PBZT合成路线推测,这二个吸收峰来自于缩聚反应中关环不完善而留下的基团—C=O和与未缩合的—NH₂缩合的磷酸中的羟基,其结构如下:


 这一弱键结构的存在势必影响分子链的规整性,进一步影响材料的力学性能,热稳定性和环境稳定性。

用Perkin Elmer 2C型DSC仪测定了经热处理和未经热处理的PBZT薄膜的升温曲线,升温速度为10℃/min,得图2。图中a、b、c分别为经100,310,455℃热处理的PBZT, d曲线为c样品加热后冷却第二次扫描的升温曲线。曲线a、b、c在~460℃处有一明显的吸热峰,经高温455℃热处理后,此峰明显减弱,这表示PBZT在~460℃有一吸热反应,高温热处理可使吸热反应进行,经过超过500℃以上的温度热处理可使吸热反应进行完毕,在DSC二次升温曲线上就不出现吸热峰(曲线d)。

为清楚该吸热反应的本质,仍采用垂直偏振FTIR考察经不同温度热处理的PBZT薄膜,得图3,为了消除因样品厚度不同而产生的吸收峰的强弱差别,利用~1921cm⁻¹处苯环CH弯曲振动的倍频和组合频特征峰为标准进行归一化处理,使图3中各谱图均为相近厚度样品的吸收。由谱图可见,随热处理温度的上升,羰基不断减弱,温度至485℃热处理15分钟羰基几乎完全消失。谱图中的羟基和胺基吸收峰(~3400cm⁻¹)也相应减小,直至完全消失,这一分析结果证实了我们以上所推论的存在在PBZT分子链中的弱键结构是正确的,而且也证实了可以用加热的方法促使关环反应进一步完善。

用北京第一光学仪器厂WSP-1两米平面光栅摄谱仪上分析经不同温度热处理的磷含量。得到图4,由图4可知PBZT薄膜中的磷含量也随热处理温度上升而减少,在460℃时磷含量的减少也有一个突变,这证实了460℃DSC升温曲线上表现出的吸热反应是上述未关环的弱键进一步缩水关环。从而形成完整的PBZT分子链,由于弱键的消失对PBZT

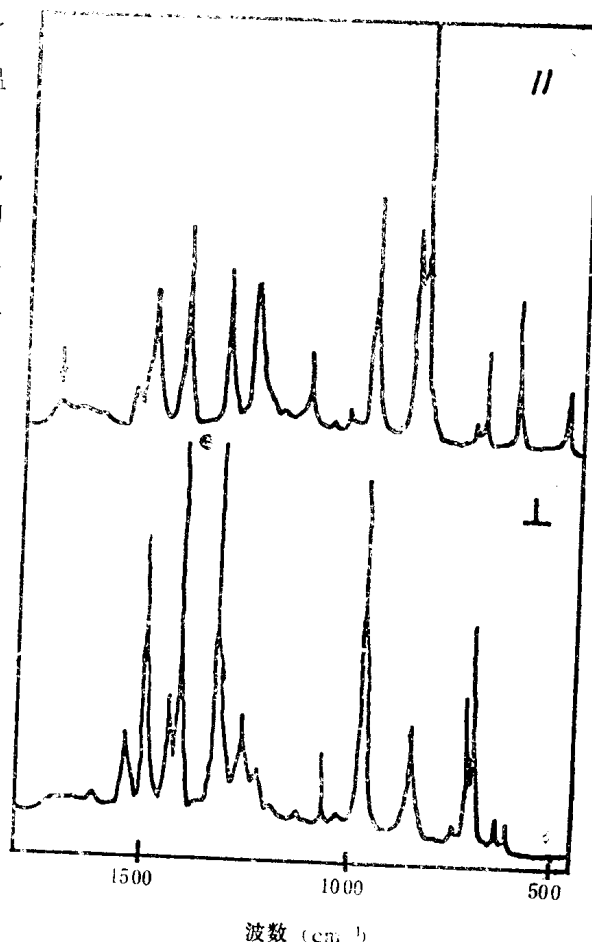


图1. 聚苯撑苯并二噻唑离子偏振FTIR谱图

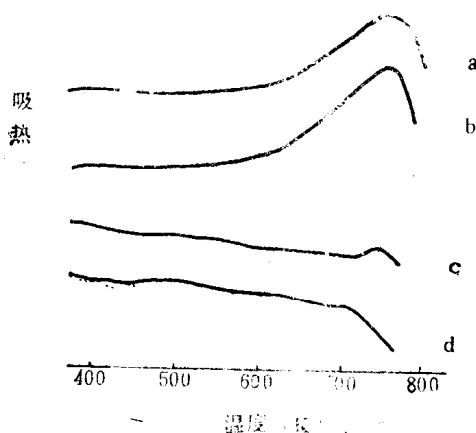


图2. 经不同温度热处理的PBZT的DSC升温曲线
a. 100℃ b. 310℃
c. 455℃ d. C样品第二次升温曲线

的分子结构与性能有明显影响。

由X-光衍射图5可见,经热处理后PBZT薄膜的有序度明显增大,衍射峰的峰形逐渐变窄,经500℃以上处理后,还出现了新的有序结构,出现了(110)面和(400)衍射。在平板照相上 $l=\pm 2$ 的连续层线分裂为两对衍射斑点,这表明三维周期性结构产生了。这种为三维有序的群集结构。

图6为PBZT热处理前后的热失重曲线。升温速率为10℃/min,在氮气气氛中进行。由热分析曲线可知,经热处理后,由于弱键的消失,热稳定进一步提高,热分解温度提高,热分解速率下降。

PBZT经热处理后弱键减少及消失,有序度提高,使它的力学性能亦有进一步提高,(表1)尤其是杨氏模量有了显著提高,无论是薄膜成纤维杨氏模量均有六倍左右的提高,强度也有所提高。

由以上实验表明FTIR是研究聚合物结构的有力工具。由于弄清了存在于PBZT分子键中的弱键结构,和掌握了消除弱键的方法,使PBZT的结构更规整,力学性能及热性能有了进一步的提高。

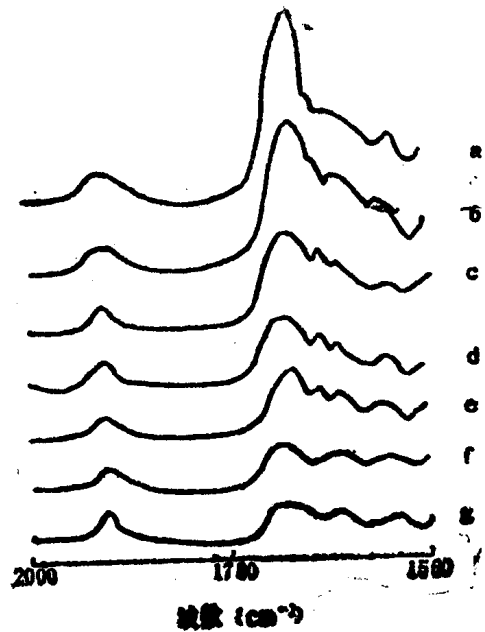


图3.经不同温度热处理的PBZT薄膜的垂直偏振红外光谱图

- a.未处理, b.100℃干燥
c.310℃ 15min d.365℃ 15min
e.414℃ 15min f.455℃ 15min
g.485℃ 15min

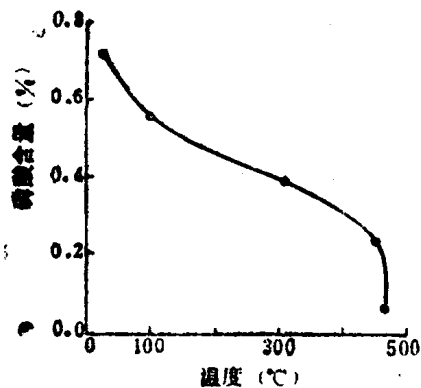


图4. 热处理温度与PBZT中残留磷酸的含量关系

失 重%	温 度 (°C)	
	a	b
10	619	655
30	660	762
50	693	844

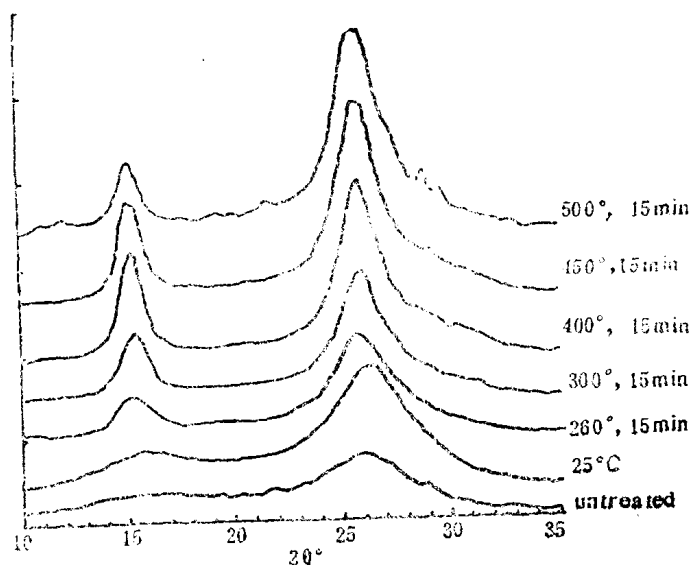


图5. 不同热处理条件下, PBZT薄膜的广角x射线衍射图

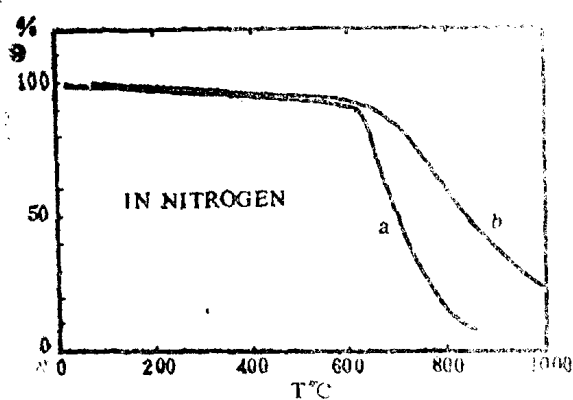


图6 PBZT的热失重分析

a: 原样品 b: 500°C 15min热处理

表1. PBZT材料热处理前后的力学性能

样 品	薄 膜			纤 维	
	未处理1	未处理2	热处理2	未处理	热处理
抗强强度 (GPa)	0.51	/	/	1.10	1.47
杨氏模量 (GPa)	14.60	6.65	36.10	13.0	84.0

参 考 文 献

2. 韩哲文, 鄢鸣谦, 黄海滨, 吴平平, 石油化工18(3), 160, 1989
1. 韩哲文, 曹兴祥, 吴平平, 功能高分子学报2(4)241, 1989

高温快速共聚合的红外光谱研究

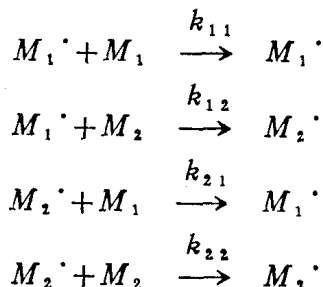
吴平平、陆志豹、韩哲文

(华东化工学院高分子材料系)

摘 要: 研究高温下的快速共聚合, 测定此时共聚单体间的竞聚率, 不论在理论研究上还是在实际应用上都具有重要意义。本文用红外光谱法、气相色谱法对苯乙烯—甲基丙烯酸丁酯共聚合体系进行了研究, 直接、间接地测定共聚物的组成, 用Kelen—Tudos方法计算了两单体的竞聚率, 结果为: $r(\text{Sty}) = 0.592$, $r(\text{BMA}) = 0.974$ 。

前 言

通过共聚合, 可以改变聚合物的结构与性能, 增加聚合物的品种和数量, 扩大高分子材料的应用范围, 为了达到这个目的, 人们就必须准确地了解共聚单体间的相对活性——竞聚率这个重要的参数。当共聚体系符合Mayo—Lewis模型〔〕时, 即



$$r_1 = k_{11}/k_{12} \quad r_2 = k_{22}/k_{21}$$

这里: M_1 、 M_2 、 $M_1 \cdot$ 、 $M_2 \cdot$ 分别代表单体1、2和单体1、2的自由基; k_{11} 、 k_{12} 、 k_{21} 、 k_{22} 分别代表单体与自由基的聚合反应速率常数, r_1 、 r_2 为单体1、2的竞聚率。

组成方程为:

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2}$$

这里: f_1 、 f_2 分别为单体1、2的摩尔分数, F_1 为共聚物中单体1的摩尔分数。

由竞聚率参数可根据共聚单体的组成推测共聚物的组成和序列分布。

研究高温下的共聚合, 尤为重要。高温下共聚反应速度明显加快, 单体间的相对活性也将趋于接近, 有利于形成无规共聚物, 且微区组成和结构也将均一化。遗憾的是高温下单体间的竞聚率报道的很少且不系统。以往的竞聚率测定的研究中, 往往在实验设计上、实验操作的准确性、数据处理方法、甚至是最终结果的表达上等方面存在欠缺, 导致所得的结果及结果间的一致性存在不如意之处。因此从事高温下的共聚合研究更显得必要。

本文用红外光谱法、气相色谱法两种方法对苯乙烯——甲基丙烯酸丁酯共聚合体系进行了

研究。分别直接、间接地测定共聚物的组成。用红外光谱法测定共聚物的组成,具有简单、快速、准确的优点。大致可分为共聚物中某种单元链节含量测定法和两种单元链节相对含量测定法。前一种方法常将共聚物配成合适溶剂的溶液,以已知浓度的一种均聚物溶液作参比。分析该单体链节含有的特定的官能团的红外吸收,用该方法常需在同一液体池中进行,对操作要求较苛刻。后一种方法测定两种单元链节各自含有的特定的官能团的红外吸收比来表征共聚物的组成比,需先做工作曲线,用涂膜的制样方法就行,一般需做重复测定取平均值以提高准确性。

实 验 与 结 果

起始共聚单体配比是根据敏感点的思想来设计,在组成比敏感区域的端点做重复实验。引发剂AIBN的量为0.1%,共聚合在有利于快速传热的特制的Ampoule Flask中进行,单体混合物先在高真空系统下除氧,然后在设定的恒温油浴中聚合,一定时间后用液氮迅速终止反应。

共聚体系中剩余单体组成比的测定是将反应物制成苯的溶液,用气相色谱分析。

共聚物是用甲醇沉淀上述苯溶液而得到,真空干燥至恒重得到共聚物的总重量,然后再溶解、沉淀,纯化共聚物。

共聚物的组成用FTIR分析。分别采用羰基伸缩振动吸收谱带强度(1725cm^{-1})和苯环的C=C伸缩振动谱带强度($\sim 1600\text{cm}^{-1}$)或苯环C-H的面外弯曲振动谱带(700cm^{-1})来表征甲基丙烯酸丁酯和苯乙烯单元的含量。红外光谱测定是在Nicolet Model 5X-520 FT-IR仪上进行的,仪器的分辨率为 4cm^{-1} ,扫描次数为64。

红外光谱的工作曲线是基于PS与PBMA之间没有明显的相互作用,可以用两均聚物的混合物的谱图来代替共聚物的谱图,共聚物的组成比可用共混物的组成比来代表,故采用PS-PBMA的不同组成比的共混物的红外光谱中的两单元的特征吸收峰的峰面积比代表两单元的组成。红外光谱定量分析时尽量选择处于相近的波数范围的谱带作分析避免制样的问题,如因研磨的粒度太大,引起散射而带来的基线漂移产生的误差,二是选择分析峰的强度应尽量接近,以避免测量带来的误差。在本工作中,样品是采用溶液涂膜法制样,因散射引起的基线漂移可以避免,因而两峰强度相差太大而引起的误差就得明显了。选用 1725cm^{-1} 处的强吸收代表BMA单元,选用 $\sim 1600\text{cm}^{-1}$ 处的弱吸收代表Sty单元所得工作曲线,线性关系较差,故我们选用了 700cm^{-1} 处的吸收峰代表苯乙烯单元,得到了较好的线性工作曲线(图1)。

图2为在 100°C 下聚合15分钟的苯乙烯-甲基丙烯酸丁酯共聚物的红外光谱图。由峰面积比 S_{1725}/S_{700} 得到不同起始单体比的共聚物组成比。

竟聚率的求算。

在简单的线性近似处理方法中,

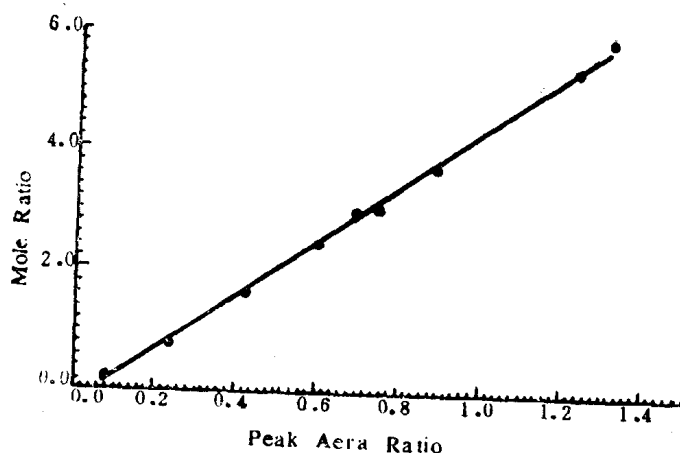


图1. PS-PBMA的红外光谱工作曲线